

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-143387

(43) 公開日 平成9年(1997)6月3日

(51) Int. Cl.⁶
 C09B 69/02
 C07D211/58
 C09B 1/20

識別記号 庁内整理番号

F I
 C09B 69/02
 C07D211/58
 C09B 1/20

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全5頁)

(21) 出願番号

特願平7-309217

(22) 出願日

平成7年(1995)11月28日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 村田 勇吉

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 晓司

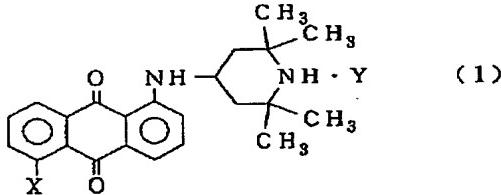
(54) 【発明の名称】アントラキノン系色素化合物

(57) 【要約】

【課題】 特にプラスチックなどの着色に適した赤色のアントラキノン系色素を提供する。

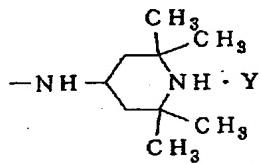
【解決手段】 下記一般式(1)

【化1】



(式中、Xは水素原子又は

【化2】



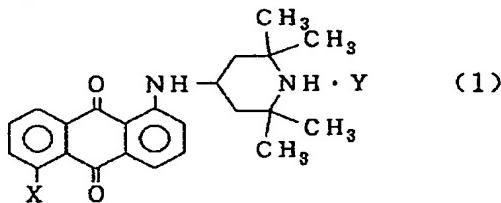
族スルホン酸を表わす)の分子間造塩構造を有するアントラキノン系色素化合物。

を表わし、Yは無機の酸、芳香族カルボン酸または芳香

【特許請求の範囲】

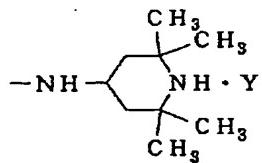
【請求項1】 下記一般式(1)で表わされる分子間造塩構造を有するアントラキノン系色素化合物。

【化1】



(式中、Xは水素原子又は

【化2】



を表わし、Yは無機の酸、芳香族カルボン酸または芳香族スルホン酸を表わす)

【請求項2】 請求項1に於いてYがHClであるアントラキノン系色素化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規な赤色系のアントラキノン系色素化合物に関する。本発明のこの色素化合物は、特に耐光性、耐熱性等の諸堅牢性に優れています。塗料、印刷インキの他、各種のプラスチック等の着色剤として好適なものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、印刷インキやプラスチック等の着色に好適な着色剤としては、種々の油溶性染料があった。このような油溶性染料の赤色系のものとしては、例えば、CIソルベントレッド111のようなアントラキノン系のものが知られているが、耐光性が低い他、樹脂に対する耐移行性が低いものであった。また、イギリス特許第2,279,078号公報には、優れた色素として、本発明と類似した構造のアントラキノン系色素化合物が記載（後述の比較参考例参照）されているが、樹脂に対する耐移行性が充分ではなかった。

【0003】

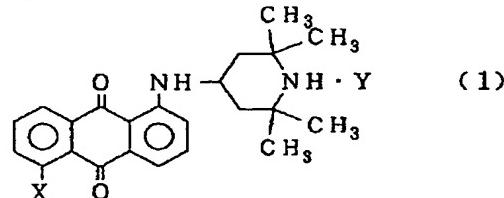
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、耐光性、耐候性、耐熱性が優れ、特にプラスチックの着色剤として使用した場合に、樹脂（プラスチック）に対する溶解性、分散性、耐熱性、耐昇華性、耐薬品性の他、得られた着色品の色調（赤色）の鮮明性、耐光性、耐移行性（耐ブリーディング性、耐ブルーミング性）が優れたアントラキノン系色素化合物を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は下記一般式(1)で表わされる分子間造塩構造を有するアントラキノン系色素化合物に関する。

【0005】

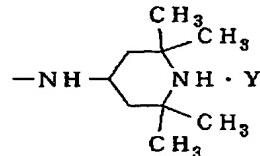
【化3】



【0006】 (式中、Xは水素原子又は

【0007】

【化4】



【0008】 を表わし、Yは無機の酸、芳香族カルボン酸または芳香族スルホン酸を表わす)

【0009】

【発明の実施の態様】 本発明に於いて、前記式(1)で示される化合物の、Yで表わされる無機の酸としては塩酸、硫酸、磷酸などが挙げられ、特に、塩酸(HCl)が好ましい。また、芳香族カルボン酸の具体例としては、安息香酸、p-メチル安息香酸、α-ナフタレンカルボン酸、β-ナフタレンカルボン酸などが挙げられる。

【0010】

【化5】

【0011】

【0012】

【化6】

【0013】

【0014】

【0015】

【0016】

【0017】

【0018】

【0019】

【0020】

【0021】

【0022】

【0023】

【0024】

【0025】

【0026】

【0027】

【0028】

【0029】

【0030】

【0031】

【0032】

【0033】

【0034】

【0035】

【0036】

【0037】

【0038】

【0039】

【0040】

【0041】

【0042】

【0043】

【0044】

【0045】

【0046】

【0047】

【0048】

【0049】

【0050】

【0051】

【0052】

【0053】

【0054】

【0055】

【0056】

【0057】

【0058】

【0059】

【0060】

【0061】

【0062】

【0063】

【0064】

【0065】

【0066】

【0067】

【0068】

【0069】

【0070】

【0071】

【0072】

【0073】

【0074】

【0075】

【0076】

【0077】

【0078】

【0079】

【0080】

【0081】

【0082】

【0083】

【0084】

【0085】

【0086】

【0087】

【0088】

【0089】

【0090】

【0091】

【0092】

【0093】

【0094】

【0095】

【0096】

【0097】

【0098】

【0099】

【0100】

【0101】

【0102】

【0103】

【0104】

【0105】

【0106】

【0107】

【0108】

【0109】

【0110】

【0111】

【0112】

【0113】

【0114】

【0115】

【0116】

【0117】

【0118】

【0119】

【0120】

【0121】

【0122】

【0123】

【0124】

【0125】

【0126】

【0127】

【0128】

【0129】

【0130】

【0131】

【0132】

【0133】

【0134】

【0135】

【0136】

【0137】

【0138】

【0139】

【0140】

【0141】

【0142】

【0143】

【0144】

【0145】

【0146】

【0147】

【0148】

【0149】

【0150】

【0151】

【0152】

【0153】

【0154】

【0155】

【0156】

【0157】

【0158】

【0159】

【0160】

【0161】

【0162】

【0163】

【0164】

【0165】

【0166】

【0167】

【0168】

【0169】

【0170】

【0171】

【0172】

【0173】

【0174】

【0175】

【0176】

【0177】

【0178】

【0179】

【0180】

【0181】

【0182】

【0183】

【0184】

【0185】

【0186】

【0187】

【0188】

【0189】

【0190】

【0191】

【0192】

【0193】

【0194】

【0195】

【0196】

【0197】

【0198】

【0199】

【0200】

【0201】

【0202】

【0203】

【0204】

【0205】

【0206】

【0207】

【0208】

【0209】

【0210】

【0211】

【0212】

【0213】

【0214】

【0215】

【0216】

【0217】

【0218】

【0219】

【0220】

【0221】

【0222】

【0223】

【0224】

【0225】

【0226】

【0227】

【0228】

【0229】

【0230】

【0231】

【0232】

【0233】

【0234】

【0235】

【0236】

【0237】

【0238】

【0239】

【0240】

【0241】

【0242】

【0243】

【0244】

【0245】

【0246】

【0247】

【0248】

【0249】

【0250】

【0251】

【0252】

【0253】

【0254】

【0255】

【0256】

【0257】

【0258】

【0259】

【0260】

【0261】

【0262】

【0263】

【0264】

【0265】

【0266】

【0267】

【0268】

【0269】

【0270】

【0271】

【0272】

【0273】

【0274】

【0275】

【0276】

【0277】

【0278】

【0279】

【0280】

【0281】

【0282】

【0283】

【0284】

【0285】

【0286】

【0287】

【0288】

【0289】

【0290】

【0291】

【0292】

【0293】

【0294】

【0295】

【0296】

【0297】

【0298】

【0299】

【0300】

【0301】

【0302】

【0303】

【0304】

【0305】

【0306】

【0307】

【0308】

【0309】

【0310】

【0311】

【0312】

【0313】

【0314】

【0315】

【0316】

【0317】

【0318】

【0319】

【0320】

【0321】

【0322】

【0323】

【0324】

【0325】

【0326】

【0327】

【0328】

【0329】

【0330】

【0331】

【0332】

【0333】

【0334】

【0335】

【0336】

【0337】

【0338】

【0339】

【0340】

【0341】

【0342】

【0343】

【0344】

【0345】

【0346】

【0347】

【0348】

【0349】

【0350】

【0351】

【0352】

【0353】

【0354】

【0355】

【0356】

【0357】

【0358】

【0359】

【0360】

【0361】

【0362】

【0363】

【0364】

【0365】

【0366】

【0367】

【0368】

【0369】

【0370】

【0371】

【0372】

【0373】

【0374】

【0375】

【0376】

【0377】

【0378】

【0379】

【0380】

【0381】

【0382】

【0383】

【0384】

【0385】

【0386】

【0387】

【0388】

【0389】

【0390】

【0391】

【0392】

【0393】

【0394】

【0395】

【0396】

【0397】

【0398】

【0399】

【0400】

【0401】

【0402】

【0403】

【0404】

【0405】

【0406】

【0407】

【0408】

【0409】

【0410】

【0411】

【0412】

【0413】

【0414】

【0415】

【0416】

【0417】

【0418】

【0419】

【0420】

【0421】

【0422】

【0423】

【0424】

【0425】

【0426】

【0427】

【0428】

【0429】

【0430】

【0431】

【0432】

【0433】

【0434】

【0435】

【0436】

【0437】

【0438】

【0439】

【0440】

【0441】

【0442】

【0443】

【0444】

【0445】

【0446】

【0447】

【0448】

【0449】

【0450】

【0451】

【0452】

【0453】

【0454】

【0455】

【0456】

【0457】

【0458】

【0459】

【0460】

【0461】

【0462】

【0463】

【0464】

【0465】

【0466】

【0467】

【0468】

【0469】

【0470】

【0471】

【0472】

【0473】

【0474】

【0475】

【0476】

【0477】

【0478】

【0479】

【0480】

【0481】

【0482】

【0483】

【0484】

【0485】

【0486】

【0487】

【0488】

【0489】

【0490】

【0491】

【0492】

【0493】

【0494】

【0495】

【0496】

【0497】

【0498】

【0499】

【0500】

【0501】

【0502】

【0503】

【0504】

【0505】

【0506】

【0507】

【0508】

【0509】

【0510】

【0511】

【0512】

【0513】

【0514】

【0515】

【0516】

【0517】

【0518】

【0519】

【0520】

【0521】

【0522】

【0523】

【0524】

【0525】

【0526】

【0527】

【0528】

【0529】

【0530】

【0531】

【0532】

【0533】

【0534】

【0535】

【0536】

【0537】

【0538】

【0539】

【0540】

【0541】

【0542】

【0543】

【0544】

【0545】

【0546】

【0547】

【0548】

【0549】

【0550】

【0551】

【0552】

【0553】

【0554】

【0555】

【0556】

【0557】

【0558】

【0559】

【0560】

【0561】

【0562】

【0563】

【0564】

【0565】

【0566】

【0567】

【0568】

【0569】

【0570】

【0571】

【0572】

【0573】

【0574】

【0575】

【0576】

【0577】

【0578】

【0579】

【0580】

【0581】

【0582】

【0583】

【0584】

【0585】

【0586】

【0587】

【0588】

【0589】

【0590】

【0591】

【0592】

【0593】

【0594】

【0595】

【0596】

【0597】

【0598】

【0599】

【0600】

【0601】

【0602】

【0603】

【0604】

【0605】

【0606】

【0607】

【0608】

【0609】

【0610】

【0611】

【0612】

【0613】

【0614】

【0615】

【0616】

【0617】

【0618】

【0619】

【0620】

【0621】

【0622】

【0623】

【0624】

【0625】

【0626】

【0627】

【0628】

【0629】

【0630】

【0631】

【0632】

【0633】

【0634】

【0635】

【0636】

【0637】

【0638】

【0639】

【0640】

【0641】

【0642】

【0643】

【0644】

【0645】

【0646】

【0647】

【0648】

【0649】

【0650】

【0651】

【0652】

【0653】

【0654】

【0655】

【0656】

【0657】

【0658】

【0659】

【0660】

【0661】

【0662】

【0663】

【0664】

【0665】

【0666】

【0667】

【0668】

【0669】

【0670】

【0671】

【0672】

【0673】

【0674】

【0675】

【0676】

【0677】

【0678】

【0679】

【0680】

【0681】

【0682】

【0683】

【0684】

【0685】

【0686】

【0687】

【0688】

【0689】

【0690】

【0691】

【0692】

【0693】

【0694】

【0695】

【0696】

【0697】

【0698】

【0699】

【0700】

【0701】

【0702】

【0703】

【0704】

【0705】

【0706】

【0707】

【0708】

【0709】

【0710】

【0711】

【0712】

【0713】

【0714】

【0715】

【0716】

【0717】

【0718】

【0719】

【0720】

【0721】

【0722】

【0723】

【0724】

【0725】

【0726】

【0727】

【0728】

【0729】

【0730】

【0731】

【0732】

【0733】

【0734】

【0735】

【0736】

【0737】

【0738】

【0739】

【0740】

【0741】

【0742】

【0743】

【0744】

【0745】

【0746】

【0747】

【0748】

【0749】

【0750】

【0751】

【0752】

【0753】

【0754】

【0755】

【0756】

【0757】

【0758】

【0759】

【0760】

【0761】

【0762】

【0763】

【0764】

【0765】

【0766】

【0767】

【0768】

【0769】

【0770】

【0771】

【0772】

【0773】

【0774】

【0775】

【0776】

【0777】

【0778】

【0779】

【0780】

【0781】

【0782】

【0783】

【0784】

【0785】

【0786】

【0787】

【0788】

【0789】

【0790】

【0791】

【0792】

【0793】

【0794】

【0795】

【0796】

【0797】

【0798】

【0799】

【0800】

【0801】

【0802】

【0803】

【0804】

【0805】

【0806】

【0807】

【0808】

【0809】

【0810】

【0811】

【0812】

【0813】

【0814】

【0815】

【0816】

【0817】

【0818】

【0819】

【0820】

【0821】

【0822】

【0823】

【0824】

【0825】

【0826】

【0827】

【0828】

【0829】

【0830】

【0831】

【0832】

【0833】

【0834】

【0835】

【0836】

【0837】

【0838】

【0839】

【0840】

【0841】

【0842】

【0843】

【0844】

【0845】

【0846】

【0847】

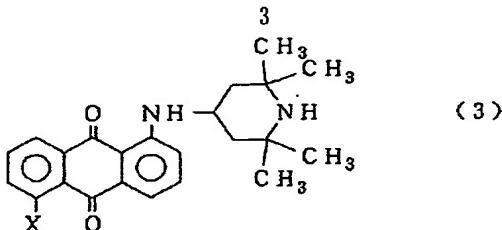
【0848】

【0849】

【0850】

【0851】

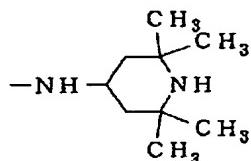
【0852】



【0013】(式中、Xは水素原子又は

【0014】

【化7】



【0015】を表わす)で表わされる化合物を得、次いでこの化合物にYに相当する無機の酸、芳香族カルボン酸又は芳香族スルホン酸を、有機溶媒中又は水中で作用させ、塩を形成することにより目的の色素化合物を得ることができる。前示一般式(3)の化合物を製造するための脱酸剤としては、有機もしくは無機の塩基性化合物が用いられるが、トリエタノールアミン、炭酸ソーダ、炭酸カリウムなどが好適である。又、不活性有機溶媒としては、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ニトロベンゼン、キノリン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどを用いることができるが、N-メチルピロリドンが特に好適である。反応温度としては100~200℃の範囲で実施できるが、100~180℃前後が好適である。反応生成物の取り出しは、反応終了後、冷却し、析出する結晶を濾過し、メタノール、水などで洗浄すれば良い。反応終了後、冷却後、結晶の析出が不十分な場合にはメタノール、水などを添加することにより、結晶の析出を促進することができる。この際取り出した結晶は、前示一般式(3)の構造の化合物とその塩酸塩との混合物になっているので、取り出した結晶を更にメタノールに懸濁し、苛性ソーダ水を加え処理することにより塩酸を遊離させた後、次の工程のYに相当する酸との反応に使用するのが好ましい。

元素分析結果

	C (%)	H (%)	N (%)
計算値	76.2	7.2	7.7 C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₂
分析値	75.9	7.2	7.5

【0019】

【化8】

10 すれば良い。結晶の析出が不十分な場合には溶媒を留することにより取り出しても良い。

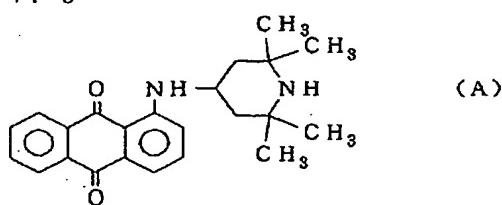
【0017】本発明の色素化合物は耐熱性、耐光性が非常に優れ、又、各種のプラスチック中の耐移行性が優れているため、プラスチック用の着色剤等として好適である。本発明の化合物を樹脂用着色剤として使用する場合、樹脂としてはポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル・ブダジエン・スチレン共重合体(A B S樹脂)、アクリロニトリル・スチレン共重合体(A S樹脂)、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂を挙げることができる。

【0018】

【実施例】以下に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

1 - クロロアントラキノン4.9g、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン7.8g、トリエタノールアミン7.5gをN-メチルピロリドン50ml中に仕込み、160~165℃で10時間反応後、室温まで冷却し、水100mlを添加し、析出した結晶を濾過した。得られた結晶をメタノール300mlに仕込み、5%苛性ソーダ水溶液100mlを添加し、還流下1時間処理し、冷却後、析出した結晶を濾過し、該結晶を水洗後乾燥し、赤色の結晶7gを得た。この物のマススペクトルの親イオンピークは362を示し、元素分析結果は下記の通りで、下記構造式の化合物(A)の計算値と一致した。



50 【0020】上記の化合物(A)2gをメタノール10

0m1中に仕込み、濃塩酸10m1を添加し、室温で2時間攪拌し、結晶を濾過後、水洗、乾燥し、赤色結晶2.1gを得た。この物のマススペクトルの親イオンピークは362を示し、上記化合物(A)と同じであったが、元素分析結果は下記の通りで、下記構造式(B)の化合物の計算値と一致した。

C (%) H (%)

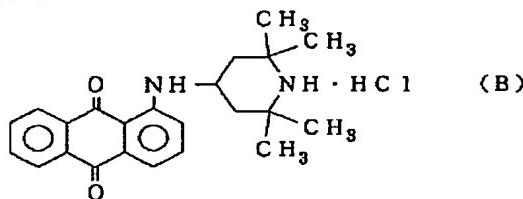
計算値 69.3 6.8

分析値 69.1 6.7

また、この色素化合物(B)のジメチルホルムアミド中(in DMF)の吸収スペクトルを測定したところ、最大吸収波長(λ_{max})が511nmであった。

【0021】

【化9】



【0022】実施例2

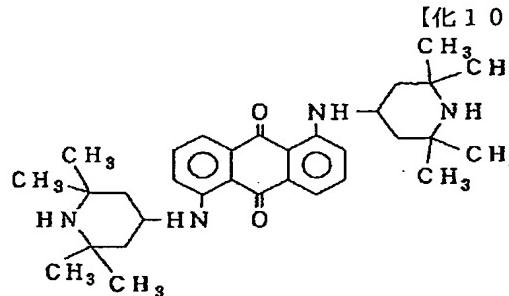
元素分析結果

C (%) H (%) N (%)

計算値 74.4 8.5 10.9 C₂₁H₁₄N₂O₂

分析値 74.3 8.3 10.7

【0023】



【0024】上記の化合物(C)2gをメタノール10m1中に仕込み、濃塩酸10m1を添加し、室温で2時間攪拌し、結晶を濾過後、水洗、乾燥し、赤色結晶1.8gを得た。この物のマススペクトルの親イオンピー

ークは516を示し、上記化合物(C)と同じであったが、元素分析結果は下記の通りで、下記構造式(D)の計算値と一致した。

N (%)

7.0 C₂₁H₁₄N₂O₂Cl

7.0

1, 5-ジクロロアントラキノン5.5g、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン7.8g、トリエタノールアミン7.5gをN-メチルピロリドン

50m1中に仕込み、160~165°Cで10時間反応後、室温まで冷却し、水100m1を添加し、析出した結晶を濾過した。得られた結晶をメタノール300m1に仕込み、5%苛性ソーダ水溶液100m1を添加し、還流下1時間処理し、冷却後、析出した結晶を濾過し、該結晶を水洗後乾燥し、赤色の結晶7.5gを得た。この物のマススペクトルの親イオンピークは516を示し、元素分析結果は下記の通りで、下記構造式の化合物(C)の計算値と一致した。

元素分析結果

C (%) H (%) N (%)

計算値 74.4 8.5 10.9 C₂₁H₁₄N₂O₂

分析値 74.3 8.3 10.7

【化10】

(C)

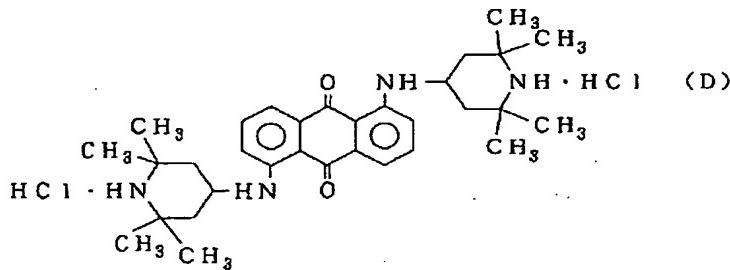
ークは516を示し、上記化合物(C)と同じであったが、元素分析結果は下記の通りで、下記構造式の化合物(D)の計算値と一致した。

N (%)

9.5 C₂₁H₁₄N₂O₂Cl

9.3

【化11】



【0025】

【0026】また、この色素化合物(D)の吸収スペクトルを測定したところ、 λ_{max} (in DMF)は527nmであった。

実施例3

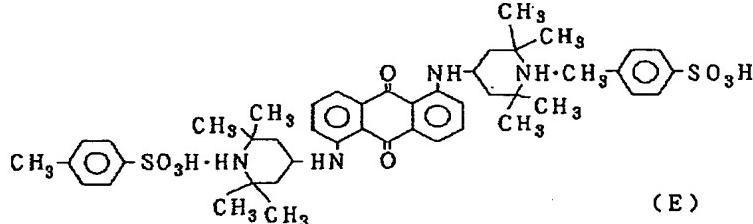
実施例2で得られた化合物(C)2gとp-トルエンス

50 ルホン酸1水和物2gをメタノール50m1に仕込み、

50～55℃で1時間攪拌した後、析出結晶を濾過し、メタノールで洗浄後赤色結晶3gを得た。この物のマススペクトルの親イオンピークは516であったが、元素

	C (%)	H (%)	N (%)
計算値	64.2	7.0	6.5 C ₄₆ H ₆₀ N ₄ O ₆ S ₁
分析値	64.1	6.9	6.4

【0027】



【0028】また、この色素の化合物(E)の吸収スペクトルを測定したところ、λ_{max} (in DMF) は、527nmであった。

参考例及び比較参考例

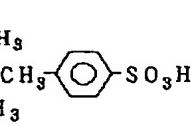
実施例1に示した色素化合物0.1gをポリエチレン樹脂(商品名：HF310F：三菱化学株式会社製品)100gに混合し、押出機を用いて220℃処理し、着色ペレットを作製した。このペレットを射出成形機で200℃×2分間で成形し、着色成形板を得た。得られた着色板は鮮明な赤色を示し、耐光性、耐移行性が優れていた。又、射出成形の際、250℃で10分間滞留させて、成形した着色板の色調は200℃×2分間で成形した着色板と同じ色調を示し、色素の熱分解による変色は無かった。

【0029】尚、耐移行性の試験は下記の条件で耐ブリーディング性及び耐ブルーミング性について試験したが、ブリーディングもブルーミングも全く無く、汚染用グレースケール(JIS L0805)での判定で5級であった。

耐ブリーディング性：上記の着色板を無色のポリエチレン樹脂板及び軟質塩ビ樹脂板(DOP20%含有)で挟み、70℃で24時間、100g/cm²の荷重を加

分析結果は、下記構造式の化合物(E)の計算値と一致した。

【化12】



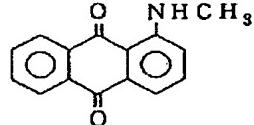
(F)

え、それぞれの樹脂の色素による汚染の程度を評価した。

耐ブルーミング性：上記の着色板を70℃で24時間処理した後、着色板表面を白布で拭き、白布の色素による汚染の程度を評価した。また下記構造式(F)

【0030】

【化13】

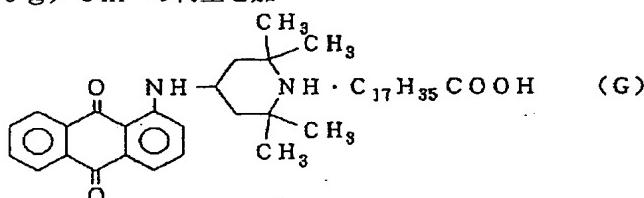


(F)

【0031】で表わされる色素(CI Solvent Red 111)0.1gを用いた以外は上記と同様の方法で着色成形板の作製、着色成形板の耐移行性の試験を実施した。その結果ポリエチレン樹脂に対する耐ブリーディング性は2級、軟質塩ビ樹脂に対する耐ブリーディング性は1級、耐ブルーミング性は2級であった。更に下記構造式(G)

【0032】

【化14】



(G)

【0033】で表わされる色素(GB2279078、P14に記載の色素)0.1gを用いた以外は上記と同様の方法で着色成形板の作製、着色成形板の耐移行性の試験を実施した。その結果ポリエチレン樹脂に対する耐ブリーディング性は4級、軟質塩ビ樹脂に対する耐ブリーディング性は3級、耐ブルーミング性は4級であつ

た。

【0034】

【発明の効果】本発明は、印刷インキ、塗料、プラスチックの着色等に好適な、鮮明な赤色で、耐熱性、耐光性、耐移行性等が良好な新規なアントラキノン系色素化合物を提供する。